

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 MARS 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

CHIFFRE

ETABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CRÉE PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951

Best Available Copy



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



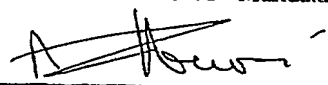
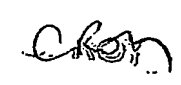
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 18 JUL 2002 LIEU INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 02.08085 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 18 JUL 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Anne-Claire HONORE KODAK INDUSTRIE Département Brevets CRT - Zone Industrielle 71102 CHALON SUR SAONE Cédex	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 82642			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE ET POLYMERE OBTENU PAR CE PROCEDE			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		EASTMAN KODAK COMPANY	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse		343 State Street	
Rue			
Code postal et ville		ROCHESTER, New York 14650-2201	
Pays		Etats-Unis d'Amérique	
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 19 JUL. 2002 INPI LYON LIEU N° D'ENREGISTREMENT 0209085 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		82642	
6 MANDATAIRE			
Nom		HONORE	
Prénom		Anne-Claire	
Cabinet ou Société		KODAK INDUSTRIE	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 9121	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT - Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex
N° de téléphone (facultatif)		03 85 99 71 43	
N° de télécopie (facultatif)		03 85 99 10 11	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Anne-Claire HONORE - Mandataire 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE ET POLYMERE OBTENU PAR CE PROCEDE

La présente invention concerne un procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate ainsi que le polymère obtenu par ce procédé.

5 Les polymères d'aluminosilicate sont connus sous différentes formes. On connaît par exemple des polymères d'aluminosilicate sous forme fibreuse, tels que l'imogolite. L'imogolite est un aluminosilicate filamenteux, tubulaire et cristallisé, présent à l'état naturel impur dans les cendres volcaniques et dans certains sols; il a été décrit pour la première fois par Wada dans J. Soil Sci.
10 1979, 30(2), 347-355. L'imogolite peut aussi être synthétisé avec différents degrés de pureté par différentes méthodes. Un procédé d'obtention d'un gel d'imogolite à haut degré de pureté est décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959. Ce procédé consiste à traiter un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium avec un
15 alcali aqueux à un pH entre 4 et 6,5, en maintenant la concentration molaire en aluminium entre $5 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-2} M et le rapport molaire Al/Si entre 1 et 3, puis à chauffer le mélange obtenu en présence de groupes silanol pendant une période suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate fibreux et à éliminer les ions résiduels du milieu réactionnel.

On connaît également des polymères d'aluminosilicate sous forme
20 de particules sphériques. Le brevet US-A-6 254 845 décrit un procédé de préparation de sphères creuses de polymère d'aluminosilicate amorphe. Ce procédé consiste à mélanger à vitesse élevée un composé à base de silicium (0,01 à 1 mol/l) avec un composé d'aluminium (0,01 à 1 mol/l) pour former une suspension comprenant un sel en solution comme sous-produit et des particules de précurseur,
25 à éliminer une partie du sel en solution et à soumettre les particules de précurseur à un traitement thermique de manière à obtenir un matériau poreux sous forme de sphères creuses d'aluminosilicate. Ce matériau poreux peut être utilisé dans les déodorants, les absorbeurs d'humidité ou dans les microcapsules de médicaments.

La présente invention propose un nouveau procédé de préparation
30 d'un polymère d'aluminosilicate ainsi qu'un nouveau polymère d'aluminosilicate pouvant être obtenu par ce procédé.

Le procédé de la présente invention pour préparer un polymère d'aluminosilicate, comprend les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu
10 entre 2,3 et 3;
- b) on agite le mélange obtenu à l'étape (a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

Dans toute la présente description, l'expression "fonction hydrolysable" désigne un substituant éliminé par hydrolyse au cours du procédé et en particulier à l'occasion du traitement avec l'alcali aqueux. Dans ce qui suit, l'expression "alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié" ou
20 "précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié" désigne respectivement un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables. D'une manière plus générale, un
25 composé "non modifié" est un composé qui ne comporte que des substituants hydrolysables.

L'étape c) peut être réalisée selon différents procédés connus en soi, tels que le lavage ou la diafiltration.

30 La présente invention concerne également le matériau polymère d'aluminosilicate susceptible d'être obtenu par le procédé défini ci-dessus. Ce nouveau polymère présente une structure amorphe démontrée par diffraction

d'électrons. Ce matériau est caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale $200-600\text{ cm}^{-1}$ une bande large située à $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau obtenu après l'étape b) et avant l'étape c).

D'autres caractéristiques apparaîtront à la lecture de la description qui suit, faite en référence aux dessins dans lesquels:

les figures 1 et 2 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate comparatifs préparés selon les procédés décrits dans la demande de brevet EP-A-1 112 959 et dans le brevet US-A-6 254 845 respectivement,

la figure 3 représente schématiquement un dispositif pour la réalisation des étapes a) et b) du procédé selon l'invention, et

les figures 4 à 6 représentent des spectres obtenus par spectrographie Raman de polymères d'aluminosilicate selon la présente invention.

Selon un mode de réalisation du procédé selon la présente invention, le précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié est formé in situ en mélangeant en milieu aqueux (i) un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium non modifiés. Le radical alcoxyde du composé d'aluminium ou du composé de silicium non modifié contient de préférence de 1 à 5 atomes de carbone, tel que méthoxyde, éthoxyde, n-propoxyde, i-propoxyde.

De préférence, on utilise un sel d'aluminium, tel qu'un halogénure (par exemple chlorure ou bromure), un perhalogénate, un sulfate, un nitrate, un phosphate ou un carboxylate, et au moins un alcoxyde de silicium non modifié, tel que l'orthosilicate de tétraméthyle ou de tétraéthyle.

On peut utiliser un seul alcoxyde de silicium non modifié ou un mélange d'alcoxydes de silicium non modifiés, ou un seul chloroalcoxyde de

silicium non modifié ou un mélange de chloroalcoxydes de silicium non modifiés, ou un mélange d'alcoxydes et de chloroalcoxydes de silicium non modifiés.

De préférence, on utilise un halogénure d'aluminium, tel que le chlorure, et un alcoxyde de silicium non modifié. Dans la pratique, le mélange est effectué à température ordinaire entre 15°C et 35°C, de préférence entre 20°C et 25°C, en ajoutant l'alcoxyde de silicium, pur ou dilué dans un co-solvant tel qu'un alcool, au sel d'aluminium en solution aqueuse, sous agitation, jusqu'à obtenir un mélange limpide et homogène. On obtient ainsi un précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié. Le temps d'agitation varie entre 10 et 180 minutes, et est de préférence égal à 120 minutes.

Selon l'étape a) du procédé selon l'invention, le précurseur ou un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié est mis en contact avec un alcali aqueux, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6, et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3. Avantagusement, la concentration en aluminium est comprise entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l et de manière encore plus préférée entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l. De préférence, le rapport Al/Si molaire est compris entre 1 et 2.

De préférence, on utilise une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de lithium, d'une concentration comprise 0,5M et 3M, et de préférence égale à 3M. L'alcali peut également se trouver sous forme d'une solution hydroalcoolique.

L'alcali est ajouté au précurseur ou à l'alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium non modifié à une vitesse de préférence comprise entre 50 et 650 mmoles/heure.

Selon l'invention, l'addition de l'alcali lors de l'étape a) s'effectue en présence de groupes silanol. Ces groupes peuvent être fournis par des particules ou des billes de verre ou de silice (laine de verre), qui présentent des groupes hydroxy superficiels. Lorsque le volume de liquide à traiter devient important, il peut être souhaitable d'augmenter la quantité de billes. Le diamètre des billes peut être compris entre 0,2 et 5 mm et de préférence entre 1 et 3 mm. Pour simplifier la

mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium peut également s'effectuer en présence de groupes silanol, par exemple en faisant circuler le mélange sur un lit de billes de verre.

Après l'ajout de l'alcali, l'étape b) du procédé selon l'invention
5 consiste à agiter le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate.

Ensuite, l'étape c) du procédé selon l'invention consiste à éliminer
10 du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b), tels que les ions résiduels provenant essentiellement de l'alcali utilisé lors de l'étape a). L'élimination des ions résiduels peut s'effectuer par lavage par sédimentations successives ou par diafiltration. Le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention résultant de l'étape c) peut ensuite être concentré par centrifugation ou par nanofiltration.

15 Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 2,3. Le pH est dans ce cas maintenu entre 4 et 5, et de préférence entre 4,2 et 4,3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate
20 selon la présente invention sous forme de dispersion. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration.

Dans un deuxième mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on ajoute lors de l'étape a) une quantité d'alcali de manière à avoir un
25 rapport molaire alcali/Al sensiblement égal à 3. On applique ensuite l'étape b) telle que décrite ci-dessus. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable
30 redispersé par ajout d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide acétique ou un mélange des deux.

Dans un troisième mode de mise en œuvre, le procédé selon l'invention comprend une étape d) supplémentaire, après l'étape b) et avant l'étape c). Ladite étape d) consiste à ajouter en quelques minutes une quantité supplémentaire d'alcali aqueux pour atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a). On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) pour éliminer les ions résiduels peut alors s'effectuer par diafiltration, suivie d'une concentration par nanofiltration, le matériau polymère d'aluminosilicate ayant été au préalable redispersé par ajout d'acide chlorhydrique. L'étape c) peut également s'effectuer par lavage à l'eau osmosée par sédimentations successives, suivie d'une concentration par centrifugation.

Le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention résultant de l'étape c) suivie d'une concentration, se présente sous la forme d'un gel physique. Le rapport molaire Al/Si est compris entre 1 et 3,6. Une lyophilisation subséquente permet d'obtenir le polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme solide.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 (comparatif)

On prépare de l'imogolite, polymère d'aluminosilicate fibreux, selon le procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-1 112 959.

A 100 l d'eau osmosée, on ajoute 364,5 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,51 mole), puis 127,7 g d'orthosilicate de tétraméthyle (0,84 mole). On obtient une solution transparente qu'on agite pendant 30 minutes. On fait circuler le mélange réactionnel au travers d'un lit de billes de verre d'un diamètre de 2 mm (Prolabo) au moyen d'une pompe d'un débit de 10 l/min. On ajoute 3,46 l de NaOH 1M en 2h au moins. Le milieu réactionnel devient trouble. On agite pendant 3 heures. Le milieu devient limpide. On déconnecte alors la pompe. On ajoute ensuite 1,063 l de NaOH 1M. Un précipité blanc se forme. On laisse décanter pendant une nuit, puis on élimine la liqueur surnageante. Il reste environ 30 litres de produit. On ajoute au précipité 0,6 l d'un mélange 50/50 en volume de HCl, 1M et d'acide

acétique, 2M. On agite pendant 6 heures. Le mélange devient limpide et présente un pH de 4,0. On ajoute alors 146 litres d'eau osmosée. Le volume final correspond à 176 litres. La solution est prête pour la phase de maturation: on laisse reposer la solution dans un récipient en matière plastique inerte (polypropylène) pendant 10 jours à température ambiante (20°C environ). Ensuite, on chauffe le mélange à 96°C en agitant pendant 24 heures dans un réacteur en inox. On concentre ensuite le milieu réactionnel par ultrafiltration sur une membrane Amicon 100 K. On obtient un polymère d'aluminosilicate fibreux de type imogolite, démontré par diffraction d'électrons. Le spectre Raman de ce polymère est représenté figure 1.

Dans tous les exemples décrits, on utilise, pour obtenir les spectres Raman, un spectromètre Raman Bruker RFS 100 (longueur d'onde excitatrice par laser: 1064nm, puissance 800 mW, 512 scans). L'acquisition des spectres est faite en mode réflexion (180°) à l'aide d'un objectif à miroir hémi-cylindrique. Les échantillons sont analysés sous forme solide (obtenue par lyophilisation) sans préparation particulière. On privilégie le spectre Raman au spectre infra rouge, car les matériaux selon l'invention sont riches en eau et le spectre infra rouge du matériau est alors masqué par l'eau. Ce problème n'apparaît pas avec la technologie des spectres Raman. Les matériaux qui présentent la même signature Raman appartiennent à la même famille.

Exemple 2 (comparatif)

On prépare un polymère d'aluminosilicate sous forme de sphères creuses selon le procédé décrit dans le brevet US-A-6 254 845.

On dissout de l'orthosilicate de sodium dans de l'eau purifiée pour obtenir 50 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. Séparément, on dissout de chlorure d'aluminium dans de l'eau purifiée pour obtenir 67,15 ml d'une solution aqueuse à 0,1 mol/l. La solution de chlorure d'aluminium est mélangée à vitesse élevée avec la solution aqueuse d'orthosilicate de sodium. A ce stade, la concentration en aluminium est de $5,7 \times 10^{-2}$ mol/l. Le rapport molaire Al/Si est égal à 1,34. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. On obtient une suspension qui est filtrée en utilisant un filtre à membrane pour

éliminer les sous-produits tels que le chlorure de sodium. On récupère le rétentat qui a adhéré au filtre, et on y ajoute 120 ml d'eau purifiée. Le mélange est dispersé par ultrasons pendant 1 heure puis chauffé pendant 5 jours à 80°C, lavé à l'eau purifiée, et séché aux conditions normales de température et de pression. On obtient un polymère d'aluminosilicate sous forme de particules sphérique creuses. Le spectre Raman de ce polymère est représenté figure 2.

Exemple 3 (invention)

En référence à la figure 3, on verse dans un réacteur (10) en matière plastique (polypropylène) 100 l d'eau osmosée. On ajoute 4,53 moles d' AlCl_3 , 6 H_2O , puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre (11) de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe (12) ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 90 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au contenu du réacteur (10) 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 2,31. Le milieu réactionnel se trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 48 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verre. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de dispersion. La figure 4 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à effectuer une préconcentration d'un facteur 3 par nanofiltration, puis une diafiltration sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention.

On reproduit l'exemple 3 en remplaçant l'orthosilicate de tétraéthyle par de l'orthosilicate de tétraméthyle. On obtient le même spectre Raman que celui de la figure 4.

Exemple 4 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 20 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, puis 4,5 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre, puis 11,1 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange très énergiquement. L'opération de préparation du

5 précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 30 minutes jusqu'à obtenir un milieu limpide et homogène. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au milieu réactionnel 60 moles de NaOH dissoutes dans 100 litres d'eau osmosée, et ceci en 30 minutes. Le milieu réactionnel se trouble. La

10 concentration en aluminium est égale à 0,1 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 minutes. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. La figure 5 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à

15 ajouter 930 g de HCl 37% préalablement dilué 10 fois, et à agiter 150 minutes pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. On concentre le rétentat issu de la diafiltration par

20 nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention.

Exemple 5 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 4,53 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, puis 2,52 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler

25 simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 10,5 moles de NaOH 3M en deux heures. Le milieu réactionnel se

30 trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de

billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 3,09 moles de NaOH 3M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à $4,4 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal à 3. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente

5 invention sous forme de suspension. La figure 6 représente le spectre Raman de ce polymère que l'on a lyophilisé pour obtenir sa signature Raman. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir

10 un taux de sodium dans le surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut

15 être remise en dispersion par ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 6 (invention)

On reprend le mode opératoire de l'exemple 5, excepté le fait que l'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension

20 de polymère obtenue pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Puis on ajoute à ce sédiment 166 g de HCl 37%, préalablement dilué 10 fois, pour obtenir une dispersion du polymère d'aluminosilicate selon l'invention. La dispersion est ensuite diafiltrée sur une membrane de nanofiltration NF 2540 de Filmtec (surface de 6 m²) pour éliminer

25 les sels de sodium jusqu'à obtenir un taux Al/Na supérieur à 100. Puis on concentre le rétentat issu de la diafiltration par nanofiltration jusqu'à obtenir un gel contenant environ 20% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon

30 l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par

ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

Exemple 7 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 1,56 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, puis
 5 0,84 moles d'orthosilicate de tétraméthyle. On agite ce mélange et on le fait
 circuler simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm
 de diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de
 préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120
 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au
 10 précurseur 3,5 moles de NaOH 1M en deux heures. Le milieu réactionnel se
 trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant
 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de
 billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 1,06
 moles de NaOH 1M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à
 15 $1,5 \times 10^{-2}$ mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,8 et le rapport alcali/Al est égal
 à 2,9. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente
 invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention
 consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à
 écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau
 20 osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le
 surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un
 gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention.
 Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse
 constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon
 25 l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par
 ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation
 mécanique.

Exemple 8 (invention)

A 100 l d'eau osmosée on ajoute 31,3 moles d' AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$, puis
 30 16,79 moles d'orthosilicate de tétraéthyle. On agite ce mélange et on le fait circuler
 simultanément au travers d'un lit formé de 1 kg de billes de verre de 2 mm de

diamètre au moyen d'une pompe ayant un débit de 8 l/min. L'opération de préparation du précurseur mixte d'aluminium et de silicium non modifié dure 120 minutes. Ensuite, selon l'étape a) du procédé selon l'invention, on ajoute au précurseur 70 moles de NaOH 20M en deux heures. Le milieu réactionnel se

5 trouble. Selon l'étape b) du procédé selon l'invention, on agite le mélange pendant 15 à 20 heures. Le milieu devient limpide. On arrête la circulation sur le lit de billes de verres. Puis, selon l'étape d) du procédé selon l'invention, on rajoute 21,5 moles de NaOH 20M en 10 minutes. La concentration en aluminium est égale à 0,3 mol/l, le rapport molaire Al/Si est égal à 1,9 et le rapport alcali/Al est égal à

10 2,9. On obtient ainsi le matériau polymère d'aluminosilicate selon la présente invention sous forme de suspension. L'étape c) du procédé selon l'invention consiste à laisser sédimenter la suspension de polymère pendant 24 heures, puis à écarter le surnageant pour récupérer le sédiment. Ce sédiment est lavé à l'eau osmosée par sédimentations successives jusqu'à obtenir un taux de sodium dans le

15 surnageant inférieur à 10 ppm. Puis le sédiment est centrifugé jusqu'à obtenir un gel contenant environ 4% en poids de polymère d'aluminosilicate selon l'invention. Le gel obtenu est lyophilisé (20 mT, -50°C) jusqu'à obtenir un solide de masse constante. On obtient alors le matériau polymère d'aluminosilicate selon l'invention sous forme de poudre. La poudre peut être remise en dispersion par

20 ajout d'eau et d'acide, tel que l'acide chlorhydrique ou acétique, et sous agitation mécanique.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour préparer un polymère d'aluminosilicate, comprenant les étapes suivantes:

- 5 a) on traite un alcoxyde mixte d'aluminium et de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, ou un précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables, avec un alcali aqueux, en présence de groupes silanol, la concentration en aluminium étant maintenue inférieure à 0,3 mol/l, le rapport Al/Si molaire étant maintenu entre 1 et 3,6 et le rapport molaire alcali/Al étant maintenu entre 2,3 et 3;
- 10 b) on agite le mélange obtenu à l'étape a) à température ambiante en présence de groupes silanol pendant une durée suffisante pour former le polymère d'aluminosilicate; et
- 15 c) on élimine du milieu réactionnel les sous-produits formés au cours des étapes a) et b).

2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'alcali de l'étape a) est choisi parmi le groupe comprenant l'hydroxyde de sodium, de potassium, et de lithium.

20

3 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les groupes silanol sont fournis sous forme de billes de silice ou de verre.

25 4 - Procédé selon la revendication 3, dans lequel les billes de silice ou de verre présentent un diamètre compris entre 0,2 et 5 mm.

5 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre $1,5 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.

- 6 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel la concentration en aluminium est maintenue entre $4,4 \times 10^{-2}$ et 0,3 mol/l.
- 5 7 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est sensiblement égal à 2,3.
- 8 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit rapport molaire alcali/Al est sensiblement égal à 3.
- 10 9 - Procédé selon la revendication 1, comprenant, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape d), selon laquelle on ajoute de l'alcali de manière à atteindre le rapport molaire alcali/Al égal à 3 si ce rapport n'a pas déjà été atteint au cours de l'étape a).
- 15 10 - Procédé selon la revendications 1, dans lequel le précurseur mixte d'aluminium et de silicium obtenu par hydrolyse d'un mélange de composés d'aluminium et de composés de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables est un produit résultant du mélange en milieu aqueux (i) d'un composé choisi dans le groupe constitué par les sels d'aluminium, les
- 20 alcoxydes d'aluminium et les halogénoalcoxydes d'aluminium et (ii) d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les alcoxydes et les chloroalcoxydes de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.
- 11 - Procédé selon la revendication 10, dans lequel le précurseur mixte
- 25 d'aluminium et de silicium est le produit résultant du mélange (i) d'un halogénure d'aluminium et (ii) d'un alcoxyde de silicium ne comportant que des fonctions hydrolysables.
- 12 - Procédé selon la revendication 11, dans lequel ledit alcoxyde de silicium ne
- 30 comportant que des fonctions hydrolysables est l'orthosilicate de tétraméthyle ou l'orthosilicate de tétraéthyle.

13 - Matériau susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

- 5 14 - Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il présente un spectre Raman comprenant dans la zone spectrale $200-600\text{ cm}^{-1}$ une bande large située à $250 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, une bande large et intense située à $359 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, un épaulement situé à $407 \pm 7\text{ cm}^{-1}$, et une bande large située à $501 \pm 2\text{ cm}^{-1}$, le spectre Raman étant réalisé sur le matériau obtenu après l'étape b) et avant
- 10 l'étape c).

1/6

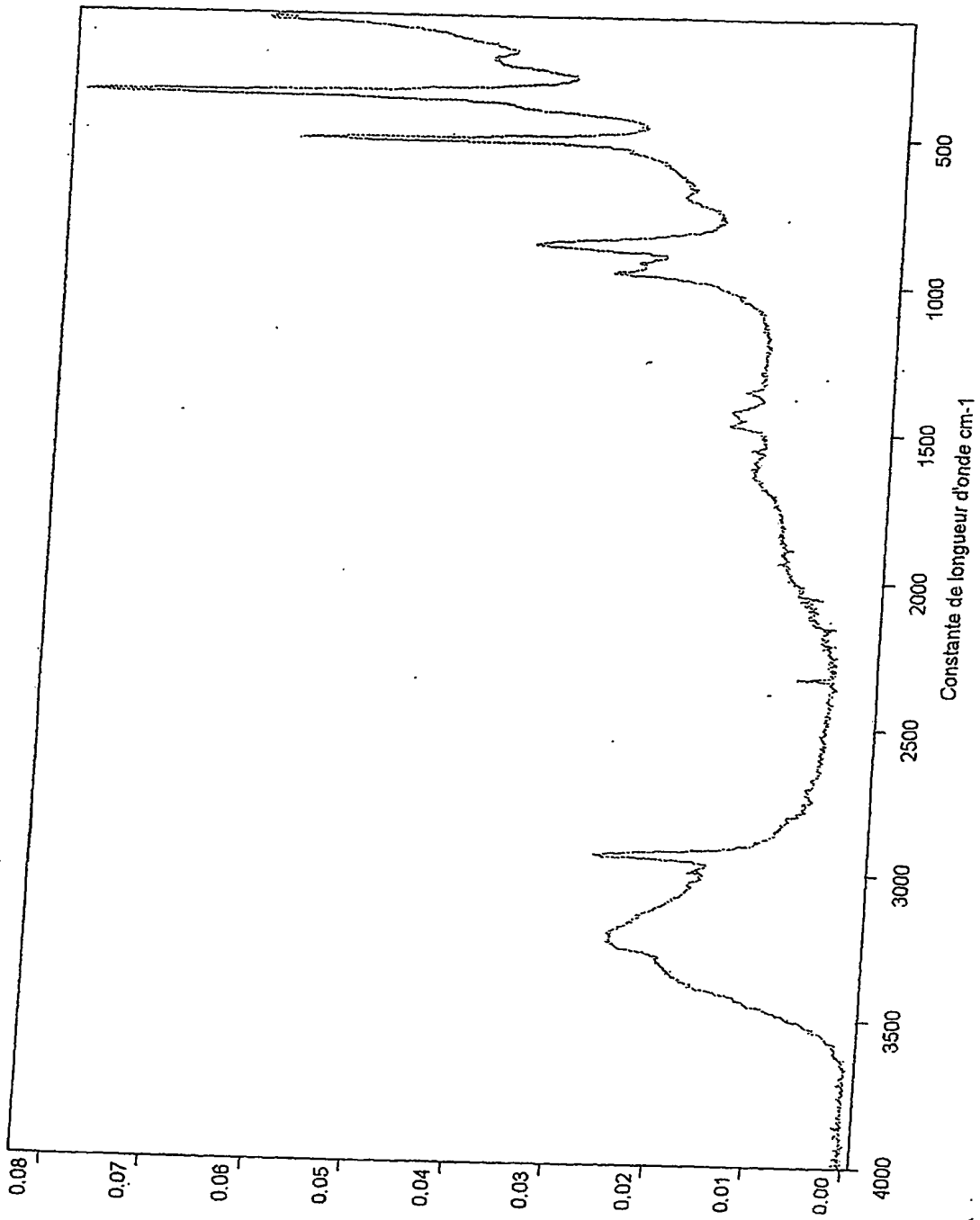


FIG. 1

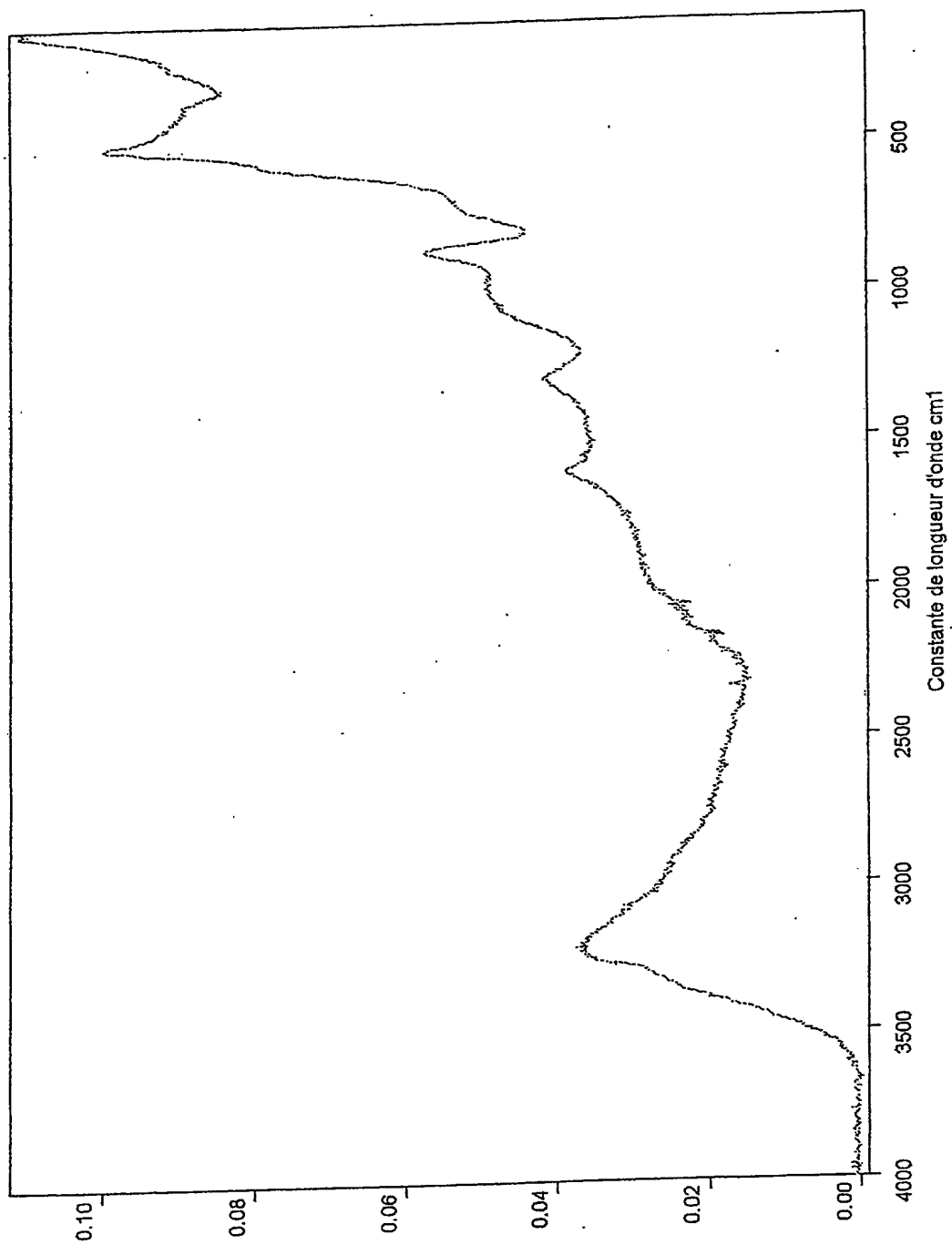


FIG. 2

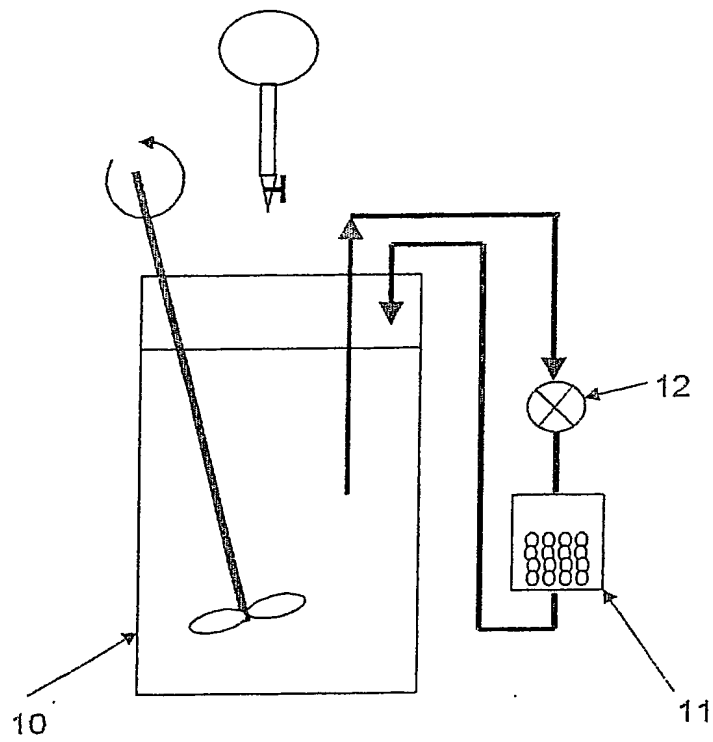


FIG. 3

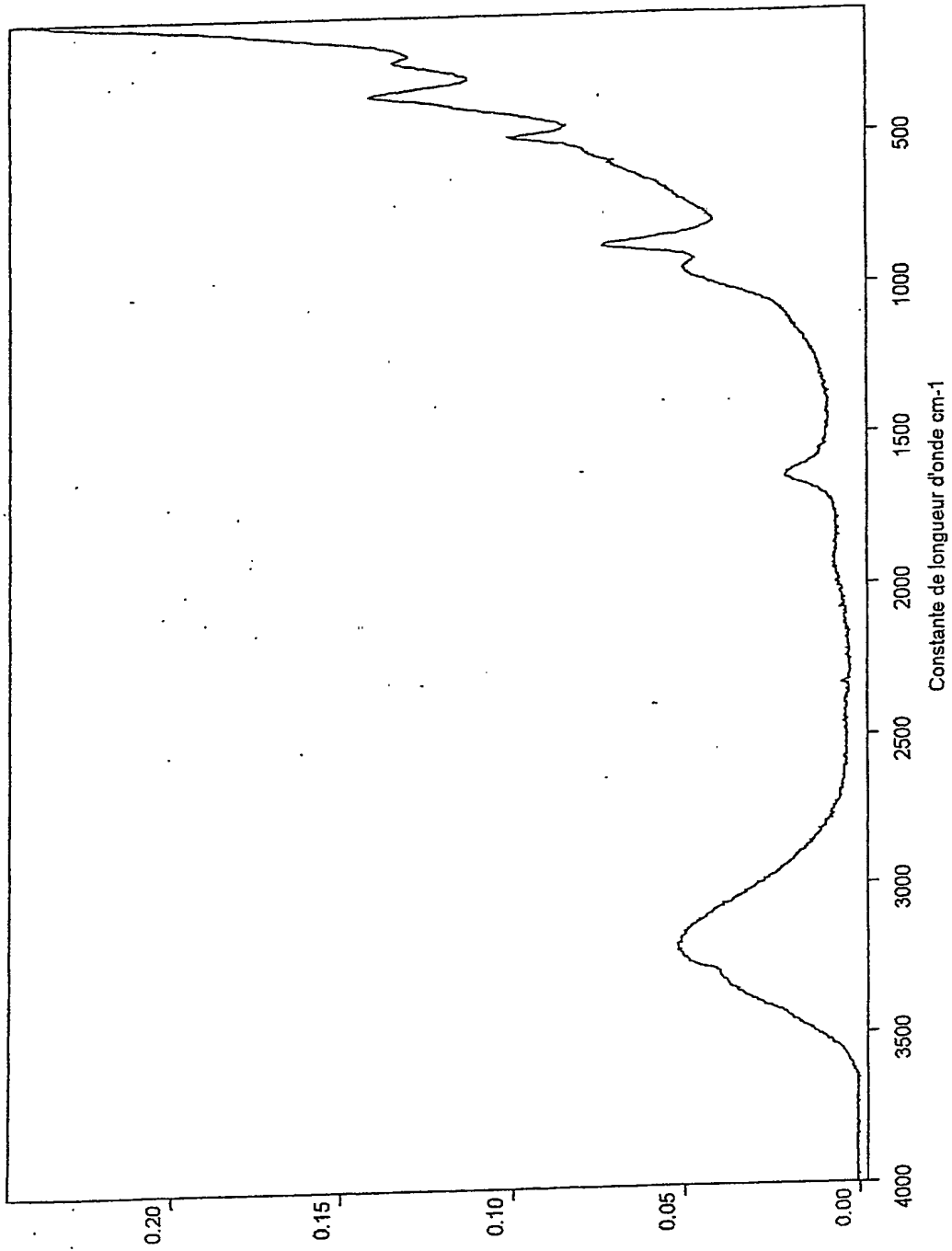


FIG. 4

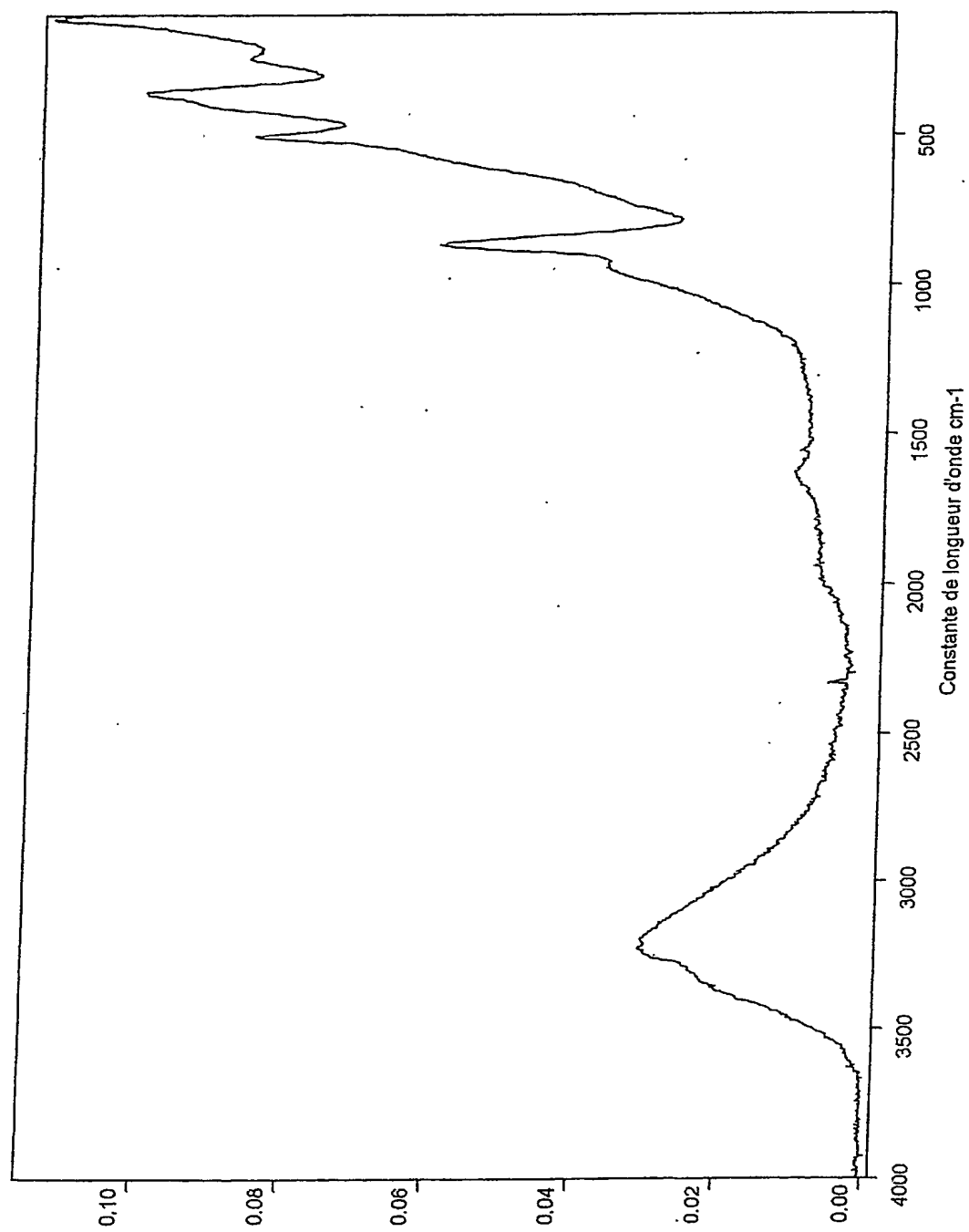


FIG. 5

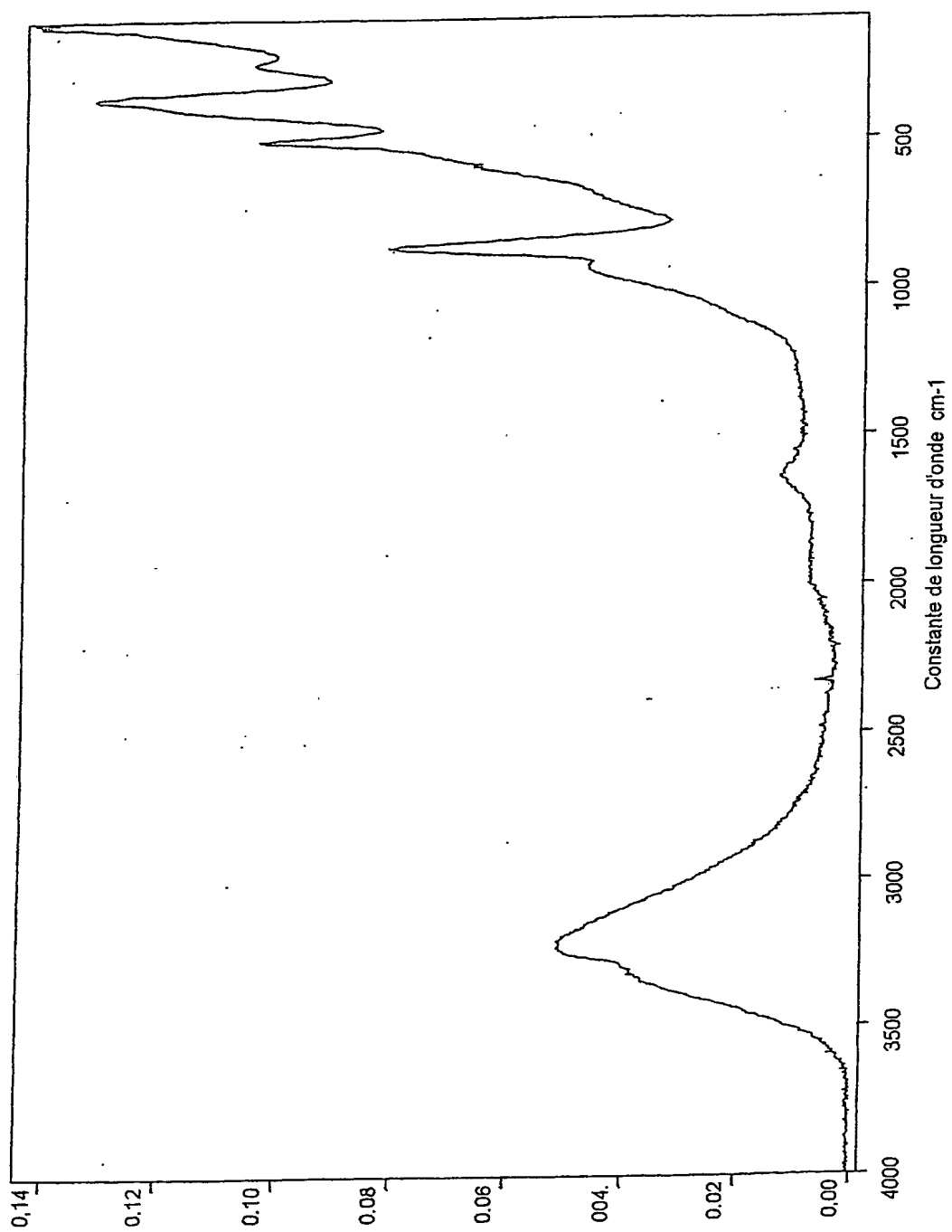


FIG. 6



BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11 235 02

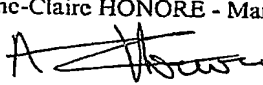
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 03
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		82642	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0209085	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE POUR PREPARER UN POLYMERE D'ALUMINOSILICATE ET POLYMERE OBTENU PAR CE PROCEDE			
LE(S) DEMANDEUR(S) : EASTMAN KODAK COMPANY			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PONCELET	
Prénoms		Olivier, Jean, Christian	
Adresse	Rue	Département Brevets CRT- Zone Industrielle	
	Code postal et ville	71102	CHALON SUR SAONE Cédex - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		KODAK INDUSTRIE	
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Chalon, le 17 juillet 2002 Anne-Claire HONORE - Mandataire 			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

PCT Application
PCT/EP2003/007579



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.